Passivität und Korrosion der Eisen-Chrom Legierungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
M. Saeed Akbar Sheikh
aus Bhera / Pakistan

Berlin 1970

Passivität und Korrosion der Eisen-Chrom Legierungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

M. Saeed Akbar Sheikh
aus Bhera / Pakistan

Berlin 1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Professor Dr. K.J. Vetter
2. Gutachter: Professor Dr. W. Plieth

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1970

Diese Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Leitung meines Lehrers Professor Dr. K. J. Vetter durchgeführt. Von ihm stammt auch der Themenvorschlag. Für die zahlreichen Diskussionen und ständige Anregung möchte ich Herrn Prof. Dr. K. J. Vetter auf das herzlichste danken.

Inhaltsübersicht

1. Einleitung

2. Korrosion und Passivität

3. Apparatur

3.1. Problemstellung
3.2. Elektrolytische Zelle
3.3. Elektrische Schaltung
3.4. Präparation der Elektroden
3.5. Vorbehandlung der Elektroden
3.6. Durchführung der Messung

4. Messergebnisse

4.1. Potential-Zeit Verlauf bei galvanostatischer Reduktion-Auswertung
4.2. Abhängigkeit der Filmdicke von der Zyklenzahl
4.3. Änderung der Filmdicke mit dem Potential
4.4. Änderung der Filmdicke mit dem Chromgehalt
4.5. Änderung der Filmdicke mit der Zeit und mit dem pH - Wert

5. Diskussion und Zusammenfassung

6. Literaturverzeichnis

1. EINLEITUNG:-

Ein Metall wird als passiv bezeichnet, wenn es sich in dem Elektrolyten, in den es eintaucht, praktisch nicht auflöst. Die Versuche haben gezeigt, daß die Ursache für diese gehemmte Auflösung die Bildung einer schutzenden Oxidschicht auf der Oberfläche ist, die die Verbindung zwischen dem Elektrolyten und dem sich auflösenden Metall unterbricht.

Die Natur und Zusammensetzung dieser Schutzschicht hängt von dem Metall oder der Legierung ab, auf der sie sich befindet. Während diese Schichten im Falle des Eisens vergleichsweise dick sind (im der Grössenordung 10^{-6}cm), sind sie beim Chrom extrem dünn, sozusagen ein oder zwei Atomlagen, und die Korrosionsgeschwindigkeit des Chroms ist ebenfalls sehr viel kleiner als die des Eisens.

Man weiß, daß Chrom seine passiven Eigenschaften auf andere Metalle, mit denen es legiert wird, überträgt. Deshalb wird es auch in der Metallurgie zur Herstellung Korrosionsbeständiger Legierungen mit verschiedenem Cr-Gehalt verwendet. In vielen Arbeiten wurden die Eigenschaften von Fe-Cr-Legierungen hinsichtlich des Korrosionsverhaltens und der Passivität untersucht, meist wurden jedoch nur qualitative Aussagen gemacht.

Ziel dieser Arbeit war es, die Dicke, Zusammensetzung und Bildungsweise dieser Schichten auf Fe-Cr-Legierungen festzustellen und die Veränderungen der Schichten in Dicke und Zusammensetzung mit zunehmendem Chromgehalt der Fe-Cr-Legierungen sowie anderer Parameter, z.B. Potential, Passivierungszeit usw, zu ermitteln.

2. KORROSION UND PASSIVITÄT

Im elektrochemischen Sinne wird ein Metall als passiv bezeichnet, wenn es, in einem Elektrolyten als Anode geschaltet, nicht in Lösung geht, obwohl dies dem Gleichgewichtspotential der Auflösungsreaktion nach zu erwarten wäre. Der Grund für die Hemmung des Auflösungsvorganges ist die Ausbildung eines porenfreien Films auf der Metalloberfläche, durch den die direkte Verbindung zwischen Metall und Elektrolyt unterbrochen wird. Die Stromdichte sinkt auf einen geringen Restwert ab.

Im folgenden wird eine mögliche Erklärung für die Ausbildung einer solchen Passivschicht gegeben. Diese kann gebildet werden, wenn das Löslichkeitsprodukt gewisser schwerlöslicher Substanzen überschritten wird. Diese Substanzen können durch Reaktion in Lösung vorhandener Kationen mit Anionen entstanden sein. Die Kationenkonzentration ist selbstverständlich in unmittelbarer Nähe der Anode größer als im übrigen Teil der Lösung. Das Löslichkeitsprodukt kann daher hier eher erreicht werden als an anderen Stellen, und die schwerlösliche Verbindung beginnt, sich auf der Anodenoberfläche niederzuschlagen, bis sich schließlich eine gleichmäßig verteilte Schicht gebildet hat. Dies ist ein typischer Fall chemischer Passivität. Bei der elektrochemischen Passivität bildet sich ein passives Oxid in Gegenwart eines in bezug auf dieses Oxid ungesättigten Elektrolyten. Das Oxid hat thermodynamisch die Tendenz, sich bis zur Sättigung in dem Elektrolyten zu lösen, bis der stationäre Zustand erreicht ist und das in Lösung gehende Oxid kontinuierlich durch einen Anodenstrom ersetzt wird, den man als Korrosionsstrom i_{cor} bezeichnet. Dieser Korrosionsstrom ist eine Funktion des Elektrodenpotentials und stellt das Ausmaß der Passivität des Metalles dar.

Die unter galvanostatischen oder potentiostatischen experimentellen Bedingungen erhaltene Stromdichte-Potential-Kurve ist charakteristisch für den Übergang eines Metalles vom aktiven in den passiven Zustand. Abb.1 zeigt den typischen Verlauf einer solchen Kurve für Eisen. Im aktiven Gebiet nimmt die Stromdichte mit wachsendem Potential bis zu einem bestimmten Wert E_F , der Fladepotential[1] genannt wird, zu.

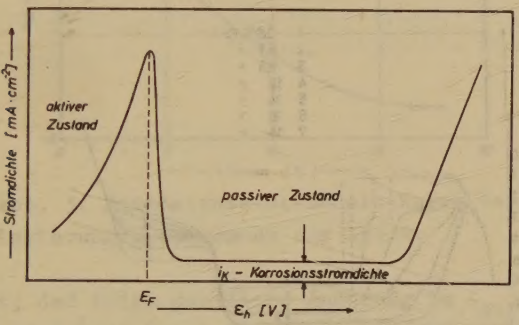

Abb. 1. Stromdichte-Potential-Verlauf beim Übergang vom aktiven in den passiven Zustand des Eisens.

Das Metall geht ungehindert in Lösung. Das Fladepotential ist charakteristisch für das betreffende passive Metall, bei diesem Potential beginnt die Bildung der passiven Schicht auf der Metalloberfläche und gleichzeitig fällt die Stromdichte plötzlich auf einen sehr kleinen Wert i_{cor}. Dieser Korrosionsstrom ist ein Maß für die Lösungsgeschwindigkeit[2] der porenfreien passiven Schicht und ist beim Eisen nicht mehr abhängig vom Potential, das heißt, der Strom bleibt konstant bei wachsendem Potential[3]. Dieses Verhalten ist dargestellt durch den horizontalen Teil der Kurve in Abb.1. Wenn man das Potential weiter erhöht, setzt ein völlig neuer Oxidationsprozeß ein, entweder in der passiven Schicht selbst oder im Elektrolyten, der ein Anwachsen des Stromes verursacht. Die Kurve in Abb.1 ist eine typische Stromdichte-Potential-Kurve für Eisen. Das letzte Ansteigen des Stromes bei einem Potential von E_h = 1,8 V wird durch die einsetzende anodische O_2-Entwicklung verursacht.

Im Falle von Cr und Fe-Cr-Legierungen liegen die Verhältnisse etwas anders. Bei höheren Potentialen wird wie beim Eisen O_2- Entwicklung, beobachtet, aber bei einem Potential von E_h = 1,2 V findet eine Oxidation in der passiven Schicht selbst statt, das heißt das Cr^{3+} der Schicht geht als CrO_4^{2-} in Lösung.

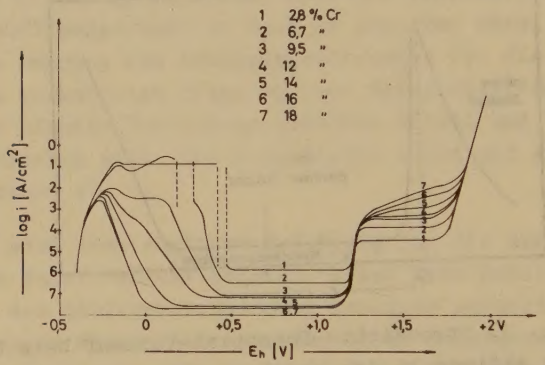

Abb. 2. Potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve für verschiedene Fe-Cr-Legierungen in 10 %iger H_2SO_4 (R.Oliver, Passivität von Fe-Cr-Legierungen, Leiden 1955).

Der Strom nimmt jetzt wieder mit dem Potential zu. Diese Erscheinung ist als "Transpassivität" bekannt.

Für Fe-Cr-Legierungen ist die Form der Kurve abhängig von dem Cr-Anteil in der Legierung. Abb.2 zeigt die potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve für verschiedene Fe-Cr-Legierungen[5].

Es muß hier bemerkt werden, daß der Strom i_{cor} in dem passiven Gebiet kleiner wird, wenn der Cr-Anteil in der Legierung zunimmt. Die gestrichelten Linien stellen die Grenzen der Fluktuationsgebiete des Flade-Potentials dar.

Trägt man nun i_{cor} für verschiedene Elektroden-entnommen

aus Abb.2-gegen den Cr-Gehalt der Legierungen auf, so erhält man eine Kurve vom Typ der Abb.3.

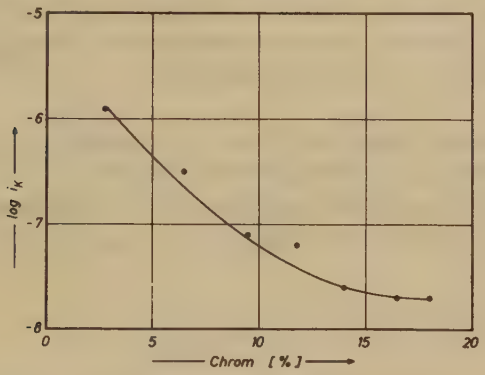

Abb. 3. Stromdichte-Cr-Gehalt-Kurve bei Fe-Cr-Legierungen, entnommen aus Abb.2.

Man sieht, daß keine deutliche Änderung in i_{cor} auftritt, wenn der Cr-Gehalt der Legierungen bei etwa 20 % liegt. Bei geringerem Cr-Anteil findet eine stetige Abnahme von i_{cor} mit wachsendem Cr-Gehalt statt.

Außerdem fand man, daß die passiven Schichten beim Eisen[6] 30 bis 50 A° dick sind, während die vom Cr nur ein paar Atomlagen betragen. Man kann also erwarten, daß die Schichtdicke bei Fe-Cr-Legierungen zwischen diesen beiden Werten liegen wird. Tatsächlich wäre es nicht überraschend, wenn man eine Reproduktion der Kurve in Abb.3 bekäme, wenn man die Dicke der passiven Schichten gegen den Cr-Gehalt auftragen würde. Die Dicke der passiven Schicht sollte abnehmen mit zunehmendem Cr-Gehalt, genauso wie es beim Korrosionsstrom der Fall ist.

Die Potentialabhängigkeit der Dicke der passiven Schicht auf Metallen und Legierungen war auch Ziel der Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten. Man fand, daß, solange sich der Oxidationszustand der passiven Schicht nicht ändert, was beim Eisen in dem passiven Gebiet der Fall sein dürfte, keine Änderung des Korrosionsstromes mit dem Potential zu

erwarten ist. Auf der anderen Seite wächst die Dicke der passiven Schicht mit steigendem Potential, um die zunehmende Feldstärke[7] in der Schicht zu kompensieren, das heißt etwa konstant zu halten. Eine Zeitabhängigkeit der Dicke der passiven Schicht wurde auch beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Änderungen in den passiven Schichten bei verschiedener Zusammensetzung, Dicke und Struktur in Abhängigkeit von der Zeit, dem Potential und dem Cr-Gehalt untersucht werden.

3. APPARATUR

3.1. Problemstellung

Aus experimentellen Gründen können sämtliche Messungen in zwei Gruppen unterteilt werden.:

a. Potentiostatische Passivierung.
b. Galvanostatische Reduktion.

a. Potentiostatische Passivierung:-

Eine Potentiostatische Passivierung wurde durchgeführt, um die Passivschichten auf den Elektroden aufzubauen. Dazu wurde ein Wenking-Potentiostat mit einer Anstiegszeit von 10^{-6}sec und einem maximalen Ausgangsstrom von 300mA benutzt.

Eine Strommessung war nicht notwendig, denn der Hauptzweck der Experimente war der Aufbau von Passivschichten bei kontrolliertem Potential und die anschließende Bestimmung der dazu benötigten Elektrizitätsmenge. Diese Elektrizitätsmenge konnte nicht durch Strommessung ermittelt werden, denn nur ein kleiner Bruchteil der insgesamt geflossenen Elektrizitätsmenge wird zum Aufbau der Passivschichten benötigt. Der Rest wird beim Auflösen des Metalls verbraucht, wenn die Elektrode vom aktiven in den passiven Zustand übergeht. Dabei durchlaufen die Strom-Zeit-Kurven ein Maximum von 50-850mA/cm^2, das mit abnehmendem Chromgehalt der Elektrode und abnehmendem pH-Wert des Elektrolyten steigt. In gleicher Richtung nimmt auch die Passivierungszeit zu.

Die Elektroden mußten vor der Passivierung poliert werden, denn sonst war bei chromarmen Elektroden das Passivieren sehr schwierig. Das Polieren wurde durchgeführt, um die Elektroden von mechanischen Unebenheiten zu befreien, ihnen

eine glatte Oberfläche und einen konstanten Rauhigkeitsfaktor zu geben. Außerdem war es notwendig, die Einflusse vorheriger Behandlungen von der Elektrodenoberfläche zu entfernen, bevor ein neues Experiment begonnen wurde. Dieses Polieren wurde mechanisch durchgeführt. Elektrolytisches Polieren wurde vermieden, weil es bei Legierungen die Gefahr einer Veränderung der Oberflächenzusammensetzung der Elektrode mit sich bringt. Durch die verschiedenen Auflösungsgeschwindigkeiten zweier Metalle ist es immer möglich, daß eine Metallkomponente der Elektrode sich schneller auflöst als die andere und sich dadurch die Oberflächenzusammensetzung der Elektrode ändert.

Entfernung der Oxidschicht:-

Wenn die Elektrode in die Elektrolytlösung getaucht wird, ist sie schon mit einer Passivschicht bedeckt, die durch die Oxidation der aktiven Metalloberfläche an der Luft entstanden ist. Dieses Oxid muß vor einer elektrochemischen Messung entfernt werden. Dazu wurde das Prinzip der Mischpotentiale[8] angewandt. Es ist oft möglich, daß zwei völlig verschiedene und voneinander unabhängige elektrochemische Prozesse gleichzeitig auf einer Elektrodenoberfläche ablaufen. Es ist z.B. möglich, daß zusammen mit der Reaktion $Me \longrightarrow Me^{z+} + z\, e^-$ eine andere Redoxreaktion $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ auf der gleichen Elektrode abläuft. Der Strom, der durch diese Elektrodenoberfläche fließt, ist einfach die algebraische Summe beider Teilstromdichten der oben beschriebenen Reaktionen. Bei Stromlosigkeit würde das Potential der Elektrode zwischen den Gleichgewichtspotentialen beider Teilreaktionen liegen und ihre Teilstromdichten hätten den gleichen Betrag, aber das entgegengesetze Vorzeichen:

$$i_+ + i_- = 0$$

Dieses Prinzip wurde angewandt, um die durch Luftoxidation entstandene Oxidschicht von der Elektrode zu entfernen. Die Elektrode wurde bei einem Potential von $E_{Hg_2SO_4}$ = - 1Volt in den Elektrolyten getaucht.

Am Anfang wurde der kathodische Strom zur Reduktion des

Oxids zum im Elektrolyten löslichen zweiwertigen Chrom $Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$ verbraucht. Der anodische Strom i_+ wird durch die anodische Metallauflösung $Cr \longrightarrow Cr^{2+} + 2e^-$ geliefert.

Wenn die Reduktion des Oxids beendet ist, wird der kathodische Strom für die Wasserstoffentwicklung verbraucht: $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$. Das Potential der Elektrode wurde bei etwa $E_{Hg_2SO_4} = -$ 1Volt gehalten, so daß der Gesamtstrom durch die Elektrode Null war. In diesem Zustand blieb die Elektrode 20sec lang. Danach wurde ein vorher eingestelltes Potential eingeschaltet, bei dem die Elektrode potentiostatisch passiviert wurde. Die oben beschriebene Oxidentfernung wurde mit Hilfe eines Potentiostaten durchgeführt.

Während der Versuche wurde die Lösung mit Argongas gespült. Durch galvanostatische Reduktion sofort nach der Wartezeit von 20sec wurde festgestellt, daß keine Oxidschicht auf der Elektrode zu finden war, die Elektrode war also aktiv. Die gleiche Methode wurde auch angewandt, um die Dicke der potentiostatisch erzeugten Schicht zu bestimmen. Um sicher zu sein, daß auf der aktiven Oberfläche nicht wieder eine Passivschicht gebildet wird, wurde die Zelle luftdicht verschlossen und die Versuche in Argonatmosphäre ausgeführt. Der gelöste Sauerstoff wurde aus dem Elektrolyten entfernt, indem er mindestens 1/2 Stunde vor Beginn und auch während der Messungen mit Argongas gespült wurde.

b. Galvanostatische Reduktion:-

Durch galvanostatische Reduktion wurde die Dicke der Passivschichten gemessen. Als Maß dafür gilt die Elektrizitätsmenge in mC/cm^2 , die zur Reduktion der vorher potentiostatisch gebildeten Passivschichten benötigt wird. Hierbei ist wichtig, daß diese Methode auf kurze Passivierungszeiten begrenzt ist. Die älteren Schichten (Passivierungszeit 30min) waren schwerer zu reduzieren und aus der Form der Kurven (Abb.11) konnte weder Anfang noch Ende der Reduktion abgelesen werden.

Auf Grund dieser Beobachtung wurden die Passivierungszeiten in der gesamten Arbeit sehr kurz gehalten (60sec), wenn die Schichtdicke gemessen werden sollte.

Eine Reihe von Versuchen wurde unternommen, um den Einfluß der Reduktionsstromdichte auf die Messungen der Schichtdicke zu untersuchen. Die für diese Messungen benutzte Elektrode hatte einen Chromgehalt von 25%, die Passivierungszeit betrug 60sec und das Passivierungspotential war $E_{Hg_2SO_4}$ = =400mV. Die folgende Tabelle zeigt, daß die mit den oben angegebenen Parametern gemessene Schichtdicke unabhängig ist von der Stromdichte der galvanostatischen Reduktion und daß daher jede beliebige Reduktionsstromdichte benutzt werden kann.

Stromdichte (mA)	Schichtdicke (mC/cm^2)
0,75	0,55
3,75	0,55
5,00	0,54
10,00	0,55
20,00	0,52
30,00	0,54
50,00	0,50
75,00	0,52
100,00	0,49
150,00	0,50

Als Elektrolyt wurde während der gesamten Arbeit 2n H_2SO_4 verwendet.

Eine kleine Schwierigkeit ergab sich beim gleichzeitigen Umschalten von Meß -, Bezugs - und Gegenelektrode vom potentiostatischen auf den galvanostatischen Stromkreis, denn das mußte innerhalb von msec geschehen. Clare Relais mit einer Schaltzeit von µsec wurden dafür benutzt. Aber beim Umschalten der Gegenelektrode schien eine Zeitverzögerung aufzutreten. Das wurde umgangen durch das Einführen einer Platinelektrode als zweite Gegenelektrode. Dadurch gab es zwei

getrennte Elektroden für den potentiostatischen und den galvanostatischen Stromkreis.

Während der Versuche mußten Messungen mit extrem kurzen Passivierungszeiten (etwa 50 msec) durchgeführt werden. Das konnte natürlich nicht mechanisch gemacht werden. Ein Zeitgeber wurde benutzt, mit dem die Passivierungszeiten von 30msec bis zu 100sec eingestellt wurden. Nachdem die eingestellte Zeit abgelaufen war, gab der Zeitgeber einen Impuls auf die Relais, die das System vom potentiostatischen auf den galvanostatischen Stromkreis umschalteten. Der Zeitgeber gab am Ende der galvanostatischen Reduktion einen weiteren Impuls und die Relais schalteten das System auf den potentiostatischen Stromkreis zurück. Das war notwendig, wenn zyklische Messungen durchgeführt werden sollten.

In der Zelle befanden sich zwei Hg/Hg_2SO_4 - Bezugselektroden, denn es besteht die Möglichkeit, daß eine Elektrode polarisiert werden könnte. Dann konnte sofort auf die zweite Elektrode umgeschaltet werden.

3.2. Elektrolytische Zelle

Alle Messungen wurden mit der in Abb.4 gezeigten Glasapparatur durchgeführt. Weil die Experimente unter Sauerstoffabschluß durchgeführt werden mußten, wurde eine luftdichte Apparatur konstruiert. Wegen der Temperaturregelung war die gesamte Zelle in einem mit Wasser gefüllten Glasgefäß untergebracht. Dieses Gefäß war mit einem Thermostaten verbunden. Für alle Messungen wurde eine Argongas-Atmosphäre benutzt. Ein Dreiwegehahn diente gleichzeitig als Gaseinlaß und Elektrolyt-Auslaß.

Eine Glasapparatur A wurde verwendet, um die Messelektrode ME und die Gegenelektrode GE_1 durch den Schliff in das System in der Reaktionskammer einzuführen. Die Glasapparatur sieht außerdem einen Gasauslaß für die Zelle bei R vor.

Die elektrolytische Hauptzelle hat vier verschiedene Kammern

C,D,E und F. Die Hauptreaktionskammer ist C, wogegen D,E und F als Behälter für die Gegenelektrode GE_2 und die beiden Bezugselektroden RE_1 und RE_2 dienen. Um die Zeichnung nicht zu kompliziert zu machen, wurde Kammer F weggelassen. Sie enthält die Bezugselektrode RE_2, die nicht gezeigt wird.

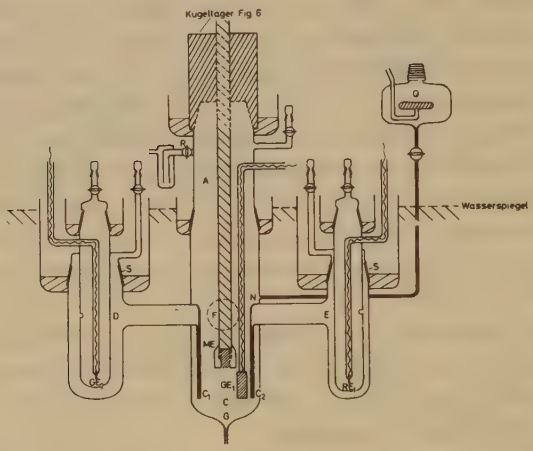

Abb. 4. Die Messezelle, Beschreibung im Text.

Reaktionskammer C hat ein Gesamtvolumen von 100 ml. Die elektrolytische Verbindung mit der Gegenelektrode und den Bezugselektroden geschieht durch drei Kapillaren C_1, C_2 und C_3. Gegen und Bezugselektroden werden mit Hilfe der Schliffe S in die Hauptzelle geführt. Das Argongas tritt bei G ein und bei R aus. Der Einlaß für den Elektrolyten ist bei N.

Teil Q hat die Funktion eines Vorratsgefäßes für den Elektrolyten. Es hat ein Sinterglasfilter für Gaseintritt, um den Elektrolyten von gelöstem Sauerstoff zu befreien. Es ist auch temperaturgeregelt.

Die Bezugselektroden RE_1 und RE_2 sowie die Gegenelektrode GE_2 sind alle Hg_2SO_4 - Elektroden und sind genau gleich konstruiert. Die Gegenelektrode GE_2 ist nur ein wenig größer, um ihr eine längere Lebensdauer zu geben. Abb.5 zeigt ihre

Konstruktion. Ein Glasrohr T von 1 bis 2 cm Durchmesser hat ein kleines Loch bei O. Es ist mit einem Schliff S versehen Rohr M führt bei K in das Rohr hinein, um den elektrischen Kontakt für den Pt-Draht am Boden zu ermöglichen. Ein Glasstopfen St mit einem Hahn und einem engen Rohr mit einem Schliff am Ende sind dazu da, daß man den Elektrolyten bis zum Hahn ansaugen und dann den Hahn schließen kann. Alle diese Elektroden sind temperaturgeregelt.

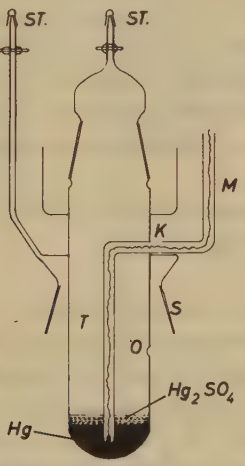

Abb. 5. Gegen und Bezugselektrode

Die Aufgabe, die Elektrode sicher in den Elektrolyten einzuführen und vor Sauerstoffzufuhr zu schützen, wurde mit der erstellten Apparatur auf folgende Weise gelöst. Als Halterung wurde ein Legergehäuse (Abb.6) angefertigt, welches folgende drei Bedingengen zu erfüllen hat.

a. Der Führungsstab (Elektrodenhalter) muß sich spielfrei hin und her bewegen lassen, außerdem muß er in jeder gewünschten Stellung justierbar sein.

b. Der Elektrodenhalter muß bei Einhaltung seiner Funktion ständig gegen Sauerstoffzufuhr abgedichtet sein.

c. Das Lagergehäuse muß gleichfalls als Ganzes, d.h. Gehäuse mit eingesetztem Elektrodenhalter, schnell auf der Glasapparatur aufsetzbar und abnehmbar sein, wobei es im aufgesetzten Zustand wieder luftdicht gegen den Schliff der Glasapparatur abgedichtet sein muß.

Die spielfreie Führung des Elektrodenhalters wurde durch zwei Membrane - Kugellager erzielt, deren Innendurchmesser ca 10 - 15µ größer sind, als der Außenduschmesser des Elektrodenhalters. Die etwa 64mm voneinander gelagerten Kugellager (äußere Stirnseiten) befinden sich einmal auf dem Gehäuseboden und einmal im Spannring eingedrückt.

Die Arretierung des Elektrodenhalters wurde durch einen verstellbaren Klammeranschlag bewirkt.

Die Abdichtung des Elektrodenhalters wurde durch zwei Simmerringe erreicht, deren Dichtlippen sich ringförmig fest um den Elektrodenhalter schließen, was noch durch die Ringfedern in den Simmerringen unterstützt wurde. Die Simmerringe wurden beide zusammen im Ansatz der Distanzbuchse eingeklebt, so daß sie praktisch gegen den Elektrodenhalter und die Distanzbuchse abdichten. Diese (die distanzbuchse) wurde wiederum durch einen Ring aus Dichtungegummi gegen das Gehäuse abgedichtet und zwar durch den Spannring, der im Oberteil des Gehäuses eingeschraubt ist. Dieser drückt auf den Flansch der Distanzbuchse, dieser wiederum auf den Simmerring und hierbei wurde gleichzeitig das Kugellager im Gehäuseboden durch die Distanzbuchse festgezogen.

Im unteren Teil des Lagergehäuses ist eine 45er Normalschliffhülse eingedreht, die genau auf den Schliffansatz des Glasapparates (Abb.4) passt. Die Abdichtung erfolgt durch eine Teflonmanschette, die einerseits die Abdichtung bewirkt

und andererseits ein müheloses Aufsetzen bzw. Abnehmen des

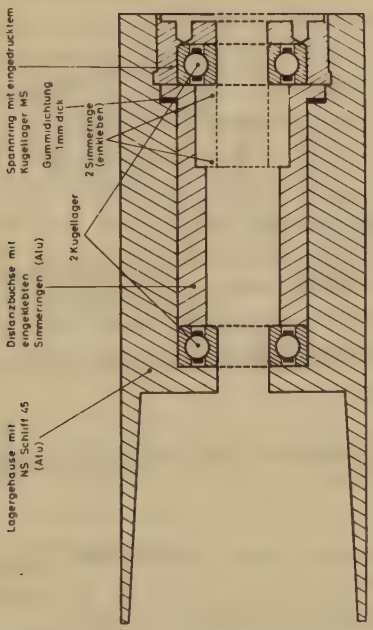

Abb. 6. Halterung der Meßelektrode

ganzen Lagergehäuses ermöglicht. Das Lagergehäuse wurde aus Aluminium gefertigt. Die gesamte Vorrichtung ist in Abb.6 dargestellt.

3.3. Elektrische Schaltung

Der Wenking Potentiostat liefert maximal 300 mA. Die für die Passivierung erforderlichen Stromspitzen betragen ca. 450 mA. Sie wurden durch Nachschalten des HP-Verstärkers Type 467-A (I_{max} = 500 mA) erreicht. Der Verlauf der galvanostatischen Reduktionskurven wurden mit dem HP-Oscillographen Type 141-A gemessen. Die Clare Relais Type HG-51919 (R_1-R_4) befinden sich in der Abb. 7 in Ruhestellung.

Mit einer Taste wurde im Moment des Eintauchens der Meß-

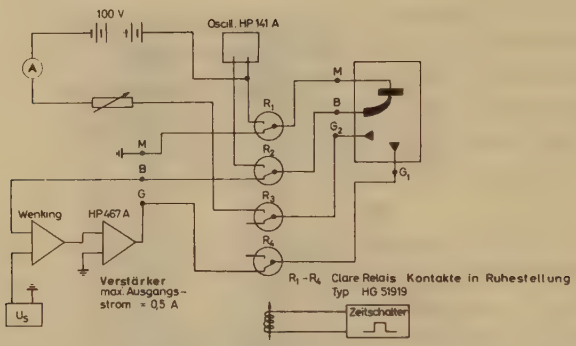

Abb. 7. Schematische Zeichnung der elektrischen Schaltung

elektrode ein Zeitschalter mit folgendem Funktionsablauf gestartet.

a. Vorlaufzeit:- einstellbar zwischen 30 msec--100 sec (R_1 -- R_4 in Ruhestellung) bei potentiostatischer Schaltung.

b. Schaltzeit:- einstellbar zwischen 30 msec--100 sec (R_1 -- R_4 haben auf galv.Messung umgeschaltet)

c. Rückschaltung auf potentiost. Bedingung nach Ablauf der Schaltzeit.

3.4. Präparation der Elektroden

Die Präparation der Fe/Cr-Legierungen war der bei weitem mühsamste Teil der Arbeit. Folgende Schmelzöfen wurden durchprobiert:

1. Elektronenstrahlofen
2. Widerstandsofen
3. Hochfrequenzofen

1. Elektronenstrahlofen:-

Bei der ersten Methode, die im Institut für Bergbau und Hüttenwesen der Technischen Universität Berlin durchgeführt wurde, wurde die Fe/Cr-Substanz in eine wassergekühlte Kupferrinne, die in der Form dem Elektronenstrahlofen angepaßt war, eingewogen. Die Methode besteht im Aufheizen mit Kathodenstrahlen, wobei schnelle Elektronen mit hohen Geschwindigkeiten auf das Material treffen und infolge des Zusammenpralls Wärme entsteht. Dazu ist ein Vakuum von 10^{-5} Torr nötig. Da die wassergekühlte Kupferrinne nicht mit dem Material zusammen aufgeheizt wird, besteht keine Möglichkeit daß Verunreinigungen in das System eindringen. Die Methode mag bei geringen Chromkonzentrationen zum Erfolg führen, aber sie versagte bei chromreichen Legierungen aus folgenden Gründen.

a. Bei Legierungen mit einem Cr-Gehalt von mehr als 10% spritzte zu viel Metall heraus, wahrscheinlich infolge des in den Metallen gelösten Gases.

b. Im geschmolzenen Fe/Cr-System ist die Verdampfungsgeschwindigkeit vom Cr viel größer als die vom Eisen. Der Prozeß muß bei einem Druck von maximal 10^{-5} Torr durchgeführt werden. Bei diesem hohen Vakuum prallen die Cr-Atome so heftig auf die Kathode, daß diese zerstört wird.

2. Widerstandsofen:-

Bei der zweiten, sog. Methode der Widerstandsheizung, findet das Aufheizen in einem Tantal-Heizelement durch elektrischen Strom statt.

Das aufzuheizende Material befindet sich in einem Tiegel, der mit einem passenden Draht in das Heizelement hineingehängt wird. Um die Oxidation von Tantal zu vermeiden muß bei

einem Vakuum von 10^{-5} Torr erhitzt werden. Hierbei wird das Material nur durch Strahlung aufgeheizt. Dazu war ein Schmelztiegel nötig. Drei verschiedene Materialien wurden ausprobiert : ZrO_2 , MgO und Al_2O_3. Die beiden ersten Materialien versagten, weil die hergestellten Legierungen Verunreinigungen aufwiesen. Zr und Mg drangen in die Fe/Cr-Legierungen ein, entweder wegen der Reduktion der Oxide bei hohen Temperaturen oder wegen des Vorkommens von gelöstem überschüssigen Zr und Mg im Tiegelmaterial. Bessere Ergebnisse erhielt man mit Al_2O_3-Tiegeln. Diese Methode konnte aus folgenden Gründen nicht verwendet werden.

a. Wegen des hohen Vakuums dauerte die Aufheizzeit für das Tantal 3-4 Tage, bis eine Legierungsprobe fertig war.

b. Al_2O_3 kann als Tiegelmaterial nur bis zu Temperaturen von 1900°C genommen werden im Gegensatz zu ZrO_2 oder MgO, das man bis zu 2300°C verwenden kann. Cr schmilzt bei 1840°C. Weil ohne großen Aufwand keine entsprechenden Temperaturmessungen durchgeführt werden konnten, war die Grenze von 1900°C schnell überschritten. Der Tiegel ging entzwei und dadurch wurde das kostbare Tantal-Heizelement zerstört.

3. Hochfrequenzofen:-

Die dritte Methode nennt sich Induktionsheizung und führte nach langwierigen Experimenten zum Erfolg. Dabei geschieht das Aufheizen einer metallischen Probe durch einen Induktionsstrom in der Probe selbst. Wenn Wechselstrom durch einen metallischen Leiter, z.B. eine Spule, fließt, wird in der Spule und in ihrer Umgebung ein magnetisches Feld aufgebaut. Die Stärke des Magnetfeldes ist proportional zu dem hindurchfließenden Wechselstrom. Wird nun ein Metallkörper in die Spule oder in ihre Umgebung gebracht, induziert sie ein elektrisches Potential und es entsteht dabei ein Wechselstrom in

dem Metallkörper. Die Stärke des induzierten Stromes ist proportional zu dem Strom in der Spule und seine Richtung ist entgegengesetzt zu der des Wechselstroms in der Spule. Weil jedes Metall einen elektrischen Widerstand hat, erzeugt der Durchfluß des Induktionsstroms Wärme in der Metallprobe nach der Formel $Q = tI^2R$. Q ist die erzeugte Wärme, t die Zeit, I die Stromdichte und R der Widerstand der Metallprobe.

Eine Kupferspule mit einem bestimmten Durchmesser und mehreren Windungen wurde als Heizspule verwandt. Um ein Aufheizen der Spule zu verhindern, wurde sie während der Versuche mit Wasser durchspült. Der Durchmesser der Spule war so gewählt, daß er zu dem Durchmesser der Glasröhre G und des Tiegels T (Abb.8) paßte. Die erzeugte Wärme hängt auch von dem durchmesser und der Anzahl der Windungen ab. Die ersten Versuche wurden im Hochvakuum (10^{-6} Torr) und in Al_2O_3-Tiegeln Durchgeführt. Im Gegensatz zur Widerstandsheizung, bei der das Material in einem Tantal-Heizelement eingeschlossen war, konnte man die Vakuumkammer hier durch ein Glasfenster beobachten. Wenn der Tiegel einen Riß zeigte, konnte der Versuch abgebrochen werden. Aber auch wenn der Tiegel zerbrochen wäre, wäre die Apparatur nicht zerstört worden, denn weder in der Vakuumkammer noch in deren Umgebung befanden sich zerstörbare Teile.

Auch diese Methode führte nur bei chromarmen Legierungen zum Erfolg. Sobald der Chromgehalt 10% überstieg, bildeten sich Blasen in der erstarrten Legierung. Durch das hohe Vakuum von 10^{-6} Torr und den zu hohen Dampfdruck des Chroms können diese Blasen entweder auf Chromdampf (Sieden) zurückzuführen sein, der in der geschmolzenen Masse entstanden und dort geblieben ist oder auf gelöste Gase, die aus der erstarrten Masse nicht entweichen konnten. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurde ein inertes Gas in das System eingeleitet. Statt im Hochvakuum zu arbeiten, wurde das Aufheizen in Argonatmosphäre durchgeführt. Durch den Druck des inerten Gases auf die geschmolzene Masse wurde die Bildung von Blasen weitgehend verringert. Das Erscheinen von Blasen konnte aber nicht völlig vermieden werden, sie entstanden

wieder bei höheren Chromkonzentrationen von 30-35%, aber auch hier in geringerer Menge als vorher. Wie schon erwähnt, können Al_2O_3-Tiegel nur bis zu einer Temperatur von 1900°C benutzt werden, während der Schmelzpunkt des Chroms bei 1840°C liegt. Um den kleinen Arbeitsberich von 60°C zu vergrößern, wurde die Tatsache ausgenutzt, daß Eisen bei 1480°C schmilzt und Chrom in geschmolzenem Eisen bei 1640°C löslich ist, da die Legierungen tiefer schmelzen. Dadurch war es nicht mehr nötig, bis auf 1840°C aufzuheizen und es konnten weiterhin Al_2O_3-Tiegel zur Herstellung von Eisen-Chrom-Legierungen benutzt werden. Trotzdem wurde zur besseren Mischbarkeit immer versucht, die höchste mögliche Temperatur zu erreichen.

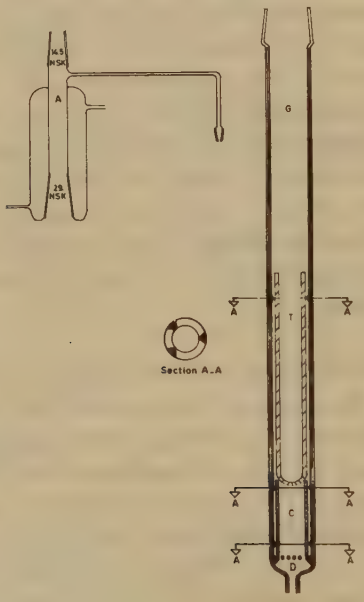

Abb. 8. Glasapparatur für die Herstellung der Legierungen

Bei dieser Methode wurde noch eine weitere Verbesserung erzielt. Statt den Tiegel von oben herunterzuhängen, wie bei der Widerstandsheizung und zuerst auch bei der Induktions-

heizung, wurden die Tiegel auf einen Al_2O_3-Zylinder gestellt wie noch beschrieben wird. Auf diese Weise wurde die geschmolzene Masse im Tiegel gehalten, auch wenn dieser einige Risse hatte, Abb.8 zeigt diesen Aufbau, mit dem es keine Schwierigkeiten bereitete, Legierungen von 0,5-35% Chrom herzustellen. Um die Legierungen zu homogenisieren, wurden sie in Argonatmosphäre 3-4 Stunden bei 1000°C gehalten.

Ein Quarzglasrohr G (Abb.8) von 30cm Länge und 20mm Durchmesser endete auf der einen Seite in einem 29er Schliff und auf der anderen Seite in einem Kapillarrohr. Dieses Rohr ist an den Stellen A punktförmig eingedrückt und dient als Halter.

Eine Scheibe D und ein Zylinder C aus Al_2O_3, mit Löchern versehen, dienen als Ständer für den Tiegel T. Das Argongas gelangt von unten durch die Kapillare in das Rohr. Teil A ist wassergekühlt und dient als Gasauslaß, ausserdem schließt er das Rohr luftdicht ab. Er ist durch den Schliff mit dem grossen Quarzrohr verbunden.

Eine wassergekühlte Kupferspule von 40mm Durchmesser mit 11 Windungen diente als HF-Heizspule, die mit einem HF-Generator PH 1004/10/11 betrieben wurde. Eisen und Chromproben der Firma Degussa wurden in den Al_2O_3-Tiegel eingewogen. 1/2 Stunde vor dem Aufheizen wurde Argongas hindurchgeleitet. Eisen schmilzt bei 1480°C und bei 1640°C löst sich Chrom in geschmolzenem Eisen. Der HF-Generator lief 1/2 Stunde bei höchster Leistung. Hierbei war die ganze Metallfüllung geschmolzen. Dann wurde er auf eine niedrigere Leistung zurückgeschaltet, wo sich die Masse bis auf eine Temperatur von 1000°C abkühlte und fest wurde. Bei dieser Temperatur wurde sie 3-4 Stunden gehalten. Während des gesamten Experiments wurde Argongas durch die Glasapparatur geleitet.

3.5. Vorbehandlung der Elektroden

Die Legierung zusammen mit dem Tiegel wurde, sobald sie aus dem HF-Ofen kam, in Wasser abgeschreckt. Der Schmelztiegel

brach und gab dadurch die Substanz frei. Es wurde keine Reaktion zwischen dem Tiegelmaterial und der hergestellten Legierung beobachtet, wie es bei MgO-und ZrO_2-Tiegeln der Fall war. Das erhaltene Metallstück von 5 cm Länge und 12 mm Durchmesser wurde nochmal übernacht bei 1000°C in Ar-Gas homogenisiert. Es wurde dann mechanisch auf eine Form von 8mm Durchmesser und 3 cm Länge abgedreht. Ein Teflonüberzug wurde so aufgebracht, daß nur noch die Stirnseite mit dem Elektrolyten in Berührung kommen kann.

Die Elektroden wurden mechanisch mit der Poliermaschine von Ernst Winter und Sohn Type - PM -120 poliert. Als Schleifmittel wurden nacheinander verschiedene Diamantpasten von 1 bis 0,03µ verwendet. Azeton diente als Waschmittel.

3.6. Durchführung der Messung

In der ganzen Arbeit wurde 2n H_2SO_4 als Elektrolyt verwendet, wenn nicht extra etwas anderes erwähnt wird. Die Versuchstemperatur betrug 28°C.

Die passiven Schichten auf den Elektroden wurden unter potentiostatischen Bedingungen gebildet. Nach einer Wartezeit von z.B. 60 sec wurde die Zelle auf galvanostatischen Betrieb umgeschaltet und die zeitliche Änderung des Potentials bei der kathodischen Reduktion des Oxids mit einem Oszillographen registriert. Dann wurde durch das automatische Zurückkehren der Zelle zu potentiostatischen Bedingungen der Zyklus beendet. Drei verschiedene Meßreihen wurden durchgeführt.

1. Zu Beginn der Versuche hatte sich herausgestellt, daß ständiges abwechselndes Oxidieren und Reduzieren der Elektrode einen bestimmten Einfluß auf die Dicke der potentiostatisch gebildeten Passivschichten hat. Mit einer Elektrode von 22,8% Chromgehalt wurde eine Meßreihe zur Untersuchung dieses Effektes durchgeführt. Nur zu Begin der 1. Passivierung hatte die Elektrode eine frisch polierte Oberfläche. Alle folgenden Passivierungen wurden sofort nach vorangegangener galvanostatischer Reduktion vorgenommen. Das

Polarisierungspotential, die Passivierungszeit und die Temperatur blieben während dieser Versuche konstant.

2. Diese Meßreihe wurde in zwei Teile unterteilt. Zuerst wurden bei mehreren Polarisierungspotentialen im gesamten Passivbereich der Kurven in Abb.2 Messungen der Schichtdicke vorgenommen, und zwar an Elektroden mit einem Chromgehalt von 0,5-35% und an reinen Eisenelektroden. Die Passivierungszeit blieb konstant = 60sec. Aber ein wichtiger Unterschied zu den vorangegangenen Messungen bestand darin, dass die Elektrodenoberfläche vor jeder potentiostatischen Passivierung frisch poliert wurde.

Dann wurde mit einer Elektrode von 22,8% Chrom ein gemeinsamer Effekt der Passivierungspotentiale (Passivbereich der Kurven in Abb.2) und des wiederholten Passivierens und Reduzierens untersucht. Hier wurde, wie im 1.Fall, die Elektrode nur vor Beginn der 1.Passivierung poliert.

MESSERGEBNISSE

4.1. Potential - Zeit - Verlauf bei galvanostatischer Reduktion - Auswertung

Die Dicke der passiven Schicht wurde aus der gemessenen Elektrizitätsmenge berechnet, die nötig war, um den Oxidfilm auf dem passiven Metall zu reduzieren. Die Reduktion wurde erzielt, indem man die Messelektrode kathodisch reduzierte. Die mit einem Oszillographen registrierte Änderung des Potentials mit der Zeit gibt sowohl Auskunft über die Natur der passiven Schicht als auch über ihre Dicke in mC/cm^2.

Zum besseren Verständnis sei hier erwähnt, daß der Oszillograph so geschaltet war, daß das Potential der Arbeitselektrode nur dann gemessen wurde, wenn die Zelle im galvanostatischen Schaltkreis lag. Während des potentiostatischen Betriebes zeichnete der Elektronenstrahl des Oszillographen nur die Null-Linie des Meßinstrumentes.

Beim Umschalten der Zelle von potentiostatischen auf galvanostatischen Betrieb sprang der Leuchtpunkt des Oszillographen vom Nullpunkt des Instrumentes auf den Wert der Spannung, der für die potentiostatische Passivierung der Messelektrode verwendet wurde. Das Potential fällt dann steil ab bis zu dem Wert E_F (Flade-Potential), wo die Auflösung oder Reduktion der passiven Schicht beginnt. Da Arbeitselektroden mit verschiedenem Chromgehalt benutzt wurden, konnte man beobachten, daß das Flade-Potential E_F sich zu negativen Werten hin verändert, wenn der Chromanteil der Messelektrode steigt. Nicht nur das Flade-Potential sondern auch der ganze folgende Verlauf der Potential-Zeit-Kurve für die galvanostatische Reduktion der passiven Schicht wird von dem Chromgehalt der Messelektrode beeinflußt. Das Flade-Potential zeigt ebenso eine Verschiebung zu

negativen Werten, wenn der pH-Wert des Elektrolyten steigt. Vier verschiedene Kurventypen erhielt man bei Variation dieser beiden Versuchsbedingungen.

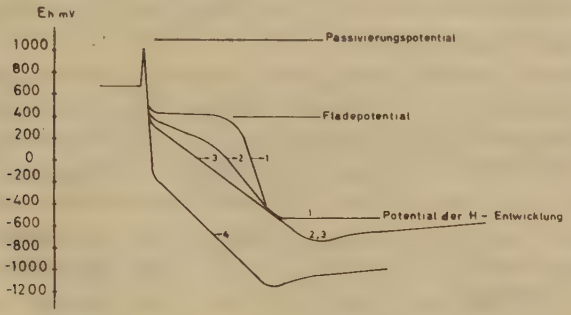

Abb. 9. Potential - Zeit Kurven bei galvanostatischer Reduktion

Die Kurve 1, Abb.9 ist charakteristisch für Eisen und für Eisen-Chrom-Legierungen, reich an Eisen bis zu 6% Chrom. Hierin (1,Abb.9) verweilt das Potential, nachdem es auf den Wert E_F gefallen war, eine gewisse Zeit dort. Diese Zeit ist abhängig von der Dicke der passiven Schicht. Dann fällt es wieder in einem Schritt, bis die H_2-Entwicklung einsetzt. Dabei zeigt sich die Ähnlichkeit im elektrochemischen Verhalten von solchen Legierungen und von reinem Eisen.

Bei der Kurve 2 von Abb.9 fällt das Potential der Messelektrode, nachdem es auf E_F abgesunken ist, noch weiter mit einem definierten zeitlichen Verlauf. Diese Geschwindigkeit steigt nach einer gewissen Zeit, wenn die Reduktion fortschreitet und in die H_2-Entwicklung übergeht. Zwei verschiedene Geschwindigkeiten des Potentialabfalles weisen auf zwei verschiedene Reduktionsstufen hin. Diesen Kurventyp erhält man bei Legierungen mit einem Chromgehalt zwischen 6 und 15% und bei allen Ausgangspotentialen im passiven Bereich.

Bei der Kurve 3 in Abb.9 fällt das Potential von E_F weiter

mit der gleichen Geschwindigkeit bis die H_2-Entwicklung einsetzt, sodaß sich für das Reduktionsgebiet eine gerade Linie ergibt. Dieses Verhalten zeigen Legierungen, die an Chrom reich (Chromgehalt um ca. 15%) sind, und zwar bei vergleichsweise niedrigen Potentialen im passiven Bereich. Einen anderen Kurventyp erhielt man, wenn Elektrolyten mit viel höheren pH-Werten von 4,7 benutzt wurden. Hier tritt das erste Anzeichen des Reduktionsbeginns viel später auf, das heißt bei viel stärker negativem Potential als im Falle von konzentrierten Säuren, wie man aus Kurve 4 von Abb.9 erkennt Das restliche Verhalten ist das gleiche. Eine starke pH-= Abhängigkeit von E_F ist hier zu sehen. Eine mehr ins einzelne gehende Diskussion dieser Vorgänge soll später erfolgen.

Eine Erscheinung, die Kurven 2 und 3 gemeinsam ist, ist daß das Potential erst auf einen Wert $E_{Hg_2SO_4}$ von - 1,4 V sinkt, der tiefer ist, als es für die H_2-Entwicklung nötig wäre, und dann erst langsam auf den normalen Wert $E_{Hg_2SO_4}$ = - 1,2 Volt ansteigt, wie es das Diagramm Abb.9 zeigt. Nichts derartiges passiert im Falle von reinem Eisen und bei chromarmen Legierungen.

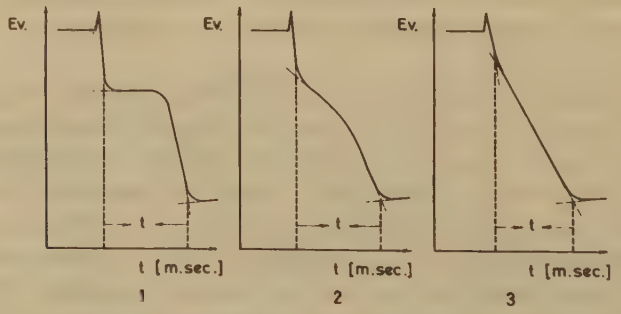

Abb. 10. Potential - Zeit-Kurven bei galvanostatischer Reduktion

Die für die Reduktion benötigte Zeit wurde für alle oben erwähnten Kurven ermittelt wie es in Abb.10 angegeben ist.

Diese Zeit, multipliziert mit der stationären galvanostatischen Reduktionsstromdichte, ergibt die Elektrizitätsmenge in mC/cm^2, die für die Reduktion erforderlich ist. Wenn nicht anders erwähnt, betrug die Stromdichte für die galvanostatische Reduktion 20 mA/cm^2.

1. Das Potential, das sich einstellt, wenn die Reduktion vollständig ist und H_2-Entwicklung stattfindet, hängt von der Stromdichte bei der galvanostatischen Reduktion ab. Es sinkt mit steigendem kathodischen Strom.

2. Die für die vollständige Reduktion erforderliche Elektrizitätsmenge ist, wie zu erwarten, nahezu unabhängig von der Reduktionsstromdichte. Zur Untersuchung dieser Erscheinung wurden Stromstärken von 0,75 mA bis 150 mA verwendet.

3. Die Wahl der Passivierungszeit von 60 sec. hatte auch einen technischen Grund. Es leuchtet ein, daß der Erfolg dieser Methode, die Dicke der Passivschicht zu bestimmen, von der Form der Potential - Zeit - Kurve der galvanostatischen Reduktion abhängt. Die Reduktionszeit, aus der später die Filmdicke ermittelt wird, muß aus der Kurve mit genügender Genauigkeit bestimmbar sein. Wenn die Passivierungszeit im potentiostatischen Prozeß lang ist, d. h. ca. 1 Std. beträgt, so hat die Potential - Zeit - Kurve den Verlauf wie es Abb.11 darstellt.

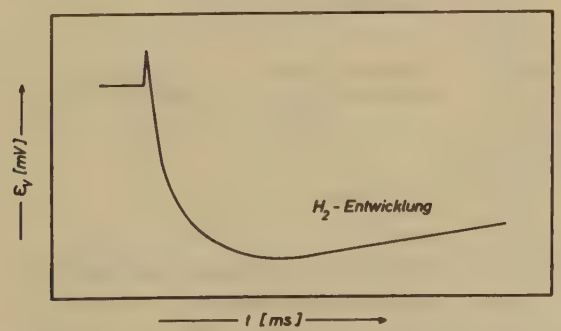

Abb. 11. Reduktionskurve bei längeren Passiv.-Zeiten

Ein Anfang oder Ende des Reduktionsprozesses kann nicht festgestellt werden. Als Grund für ein solches Verhalten kann angenommen werden, daß während des Passivierungsprozesses ebenfalls eine bestimmte Veränderung des Oxidfilms selbst im Verlauf seiner Dickenzunahme stattfindet. Diese Veränderung kann eine Umgestaltung des Oxids in der Schicht bedeuten, die zu einem Zustand führt, bei dem keine Reduktion mehr möglich ist, zumindest bei E_F und darüber hinaus bei der Reduktion. Das Potential der Meßelektrode fällt schnell über E_F hinaus, und die Wasserstoffentwicklung beginnt, bevor eine Reduktion stattfindet. Brauchbare Reduktionskurven wurden nur bei kleinen Passivierungszeiten erhalten.

4.2. Abhängigkeit der Filmdicke von der Zyklenzahl

In diesen Versuchen sollte der Einfluß wiederholter Reduktion und Neubildung der Passivschicht auf die Elektrodenoberfläche und folglich auf die Passivschicht selbst untersucht werden. Drei verschiedene Fälle wurden betrachtet. In allen diesen Fällen wurde die Elektrode nur einmal poliert, und zwar zu Anfang des ersten Zyklus. Alle folgenden Zyklen wurden auf der vom vorherigen Zyklus resultierenden Oberfläche erhalten. Während aller Passivierungen wurde das Potential ebenfalls konstant gehalten.

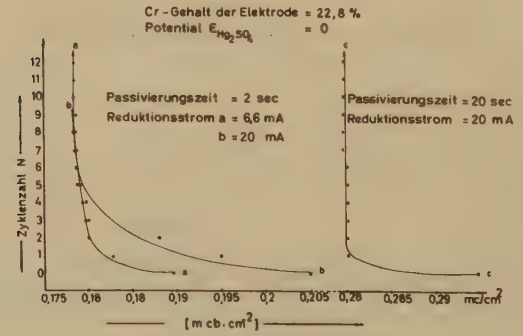

Abb. 12. Änderung der Schichtdicke mit der Zyklenzahl

1. Die Kurven a und b unterscheiden sich nur in der Stromdichte der galvanostatischen Reduktion. Wie aus den Kurven ersichtlich ist, ergibt sich aus der Wiederholung der Zyklen eine fortlaufende Abnahme der Dicke (in mC/cm^2) der Passivschicht. Diese Dickenabnahme (mC/cm^2 pro Zyklus) wird ihrerseits selbst kleiner und wird nach 10 Zyklen Null. Es wird eine Grenzschichtdicke der Passivschicht von etwa 0,18 mC/cm^2 erhalten, wie aus Abb. 12 zu entnehmen ist.

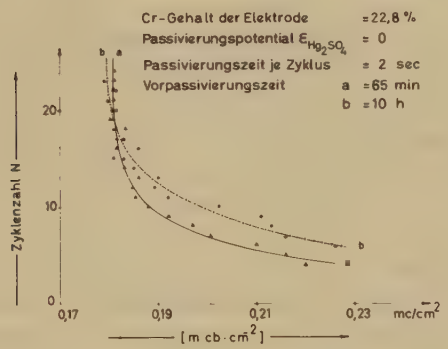

Abb. 13. Änderung der Schichtdicke mit der Zyklenzahl bei längerer Passivierungszeit im ersten Zyklus

2. Die Kurven a und b (Abb.13) haben unterschiedliche Passivierungszeiten beim ersten Zyklus. Sie betragen 65 min. bzw. 10 Stunden. Es wurden ähnliche Resultate wie oben erhalten, die eine Grenzschichtdicke von ca. 0,18 mC/cm^2 ergaben. Als weiteres Phänomen wurde hier beobachtet, daß der Oxidfilm,der bei erster Passivierung gebildet wurde, wegen der langen Passivierunszeit so schwer zu reduzieren war, daß 4-6 Reduktionsschritte, d.h. Zyklen, erforderlich waren, um eine normal reduzierbare Schicht zu erhalten.

3. In dem weiteren Falle wurden aufeinander folgende Passivierungen mit steigender Passivierungszeit durchgeführt. Es wurde eine Abhängigkeit des in Abb.14 dargestellten Typs erhalten, die bei einer Passivierungszeit von 20 sec und beim 10. Zyklus mit 0,26 mC/cm^2 eine Grenzschichtdicke ergab.

Dabei steigt die Zyklenzahl entprechend der Versuchsausführung von Messpunkt zu Messpunkt in Abb.14 mit wachsender Passivierungszeit um eins an. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurden die Versuche im Falle Nr. 1 mit einer Veränderten Passivierungszeit von 20 sec wiederholt. Es wurde eine Kurve wie c in Abb.12 erhalten, die keine Veränderung der Passivschichtdicke als Folge wiederholter Zyklen erkennen läßt. Es ergab sich ein Grenzwert von 0,28 mC/cm^2.

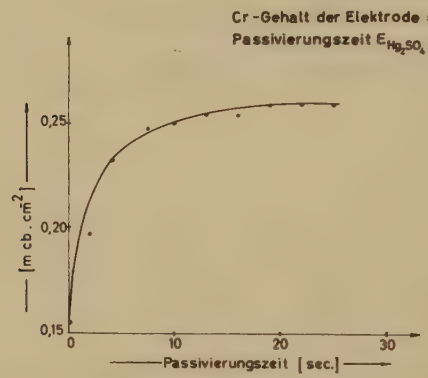

Abb.14. Abhängigkeit der Schichtdicke von der Passivierungszeit

Als mögliche Erklärung für die Ausbildung eines Grenzwertes der Schichtdicke kann folgendes gesagt werden. Es kann auf Grund der in Abschnitt 5 diskutierten thermodynamischen Eigenschaften angenommen werden, daß die Oxidschicht nicht bis zum metallischen Zustand reduziert wird. Sie wird lediglich aus der unlöslichen Fe^{3+}- und Cr^{3+}-Form in die lösliche Fe^{2+}- und Cr^{2+}-Form überführt und geht auf diese Weise in Lösung. Hierbei kann nun angenommen werden, daß mehr Eisen als Chrom in Lösung geht, da die Oxidschichten chromreich und arm an Eisen sind. Daraus folgt, daß die Metalloberfläche hinter dem Oxid mehr Eisen als Chrom verliert und bei diesem Prozeß reicher an Chrom wird. Wenn das Oxid reduktiv von dieser Oberfläche entfernt ist, verhält sie sich wie eine Oberfläche von höherem Chromgehalt als ursprünglich, indem

sich für den folgenden Zyklus dünnere Filme ergeben.

4.3. Änderung der Filmdicke mit dem Potential

Diese Versuche wurden zur Untersuchung der Abhängigkeit der Passivschichtdicke und anderer Eigenschaften vom Passivierungspotential durchgeführt. Es ist bereits nachgewiesen worden, daß die Passivschichtdicke wächst, wenn das Potential[3] erhöht wird. Es ist sogar vorstellbar, daß sich einfach wegen der Potentialerhöhung die Feldstärke im Passivfilm ändert und daß als Folge ein höherer Strom durch den Film fließt und mehr Metall in Lösung geht. Um diesen Zustand auszugleichen, nimmt die Passivschichtdicke zu, die Feldstärkebedingungen werden wiederhergestellt und der Strom fällt zurück auf seinen ursprünglichen Wert i_{korr}. Der Grundgedanke zu diesen Versuchen war der, die Natur der Dickenänderung des Passivfilms zu untersuchen und festzustellen, ob auch strukturelle oder ähnliche Veränderungen im Film stattfinden, die aus dem erhöhten Passivierungspotential resultieren. Der Mechanismus des Filmwachstums sollte bestimmt werden.

Es wurden zwei getrennte Versuchsreihen angesetzt, die sich in der Elektrodenvorbehandlung unterschieden.

1. In diesem Falle wurde die Elektrode vor jedem anodischen Passivierungsschritt mit Diamantpaste mechanisch poliert. So wurde eine frische Cr/Fe-Oberfläche erhalten, und alle durch vorherige galvanostatische Reduktion hervorgerufenen Effekte wurden ausgeschaltet.

Die Kurven in Abb.15 und Abb.16 wurden Punkt für Punkt nach obigem Verfahren für Fe/Cr-Legierungen mit 1,2 - 35% Cr und für reines Eisen (Abb.15) aufgenommen. Zwei verschiedene Reihen von Kurven sollten einen Übergangspunkt im elektrochemischen Verhalten der Legierungen demonstrieren. Mit dem Übergangspunkt ist ein Punkt bestimmten Cr-Gehaltes gemeint, bei dem die Fe/Cr-Legierungen ihr Eisen-ähnliches Verhalten ändern und Chrom-ähnlich werden oder umgekehrt. Dieser Punkt

liegt bei einem Cr-Gehalt von etwa 10%. Abb.15 zeigt die Filmdicke in mC/cm^2 in Abhängigkeit vom Potential für Fe/Cr-Legierungen mit Eisen-ähnlichem elektrochemischen Charakter, und Abb.16 gilt entsprechend für Chrom-ähnliche Legierungen. Die Passivierungszeit betrug in diesen Versuchen 60 sec, die Temperatur 28°C, als Elektrolyt wurde 2n H_2SO_4 verwendet.

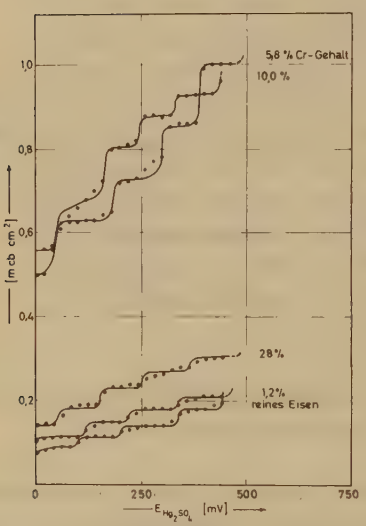

Abb.15.

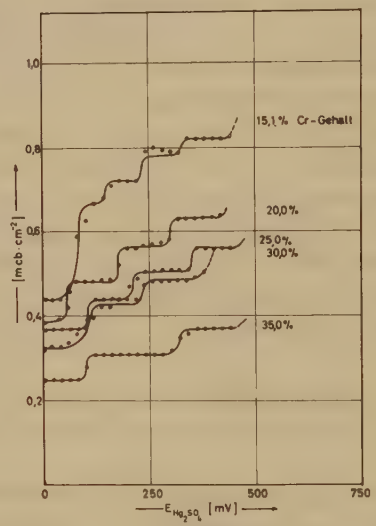

Abb.16.

Änderung der Filmdicke mit dem Potential

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Zunahme oder das Wachstum der Passivschicht als Folge des erhöhten Passivierungspotentials sich stufenweise vollzieht. Sie wächst also nicht kontinuierlich mit dem Passivierungspotential, sondern eher in Stufen. Die Schichtdicke bleibt in einem bestimmten Potentialbereich konstant, und bei einem Potential, das für die verwendete Elektrode charakteristisch ist, tritt ein plötzlicher Sprung des Wertes mC/cm^2 auf. Wird das Passivierungspotential weiter erhöht, so treten mehrere solcher

Sprünge bzw. Stufen in der Potential-Schichtdicke-Kurve auf. Dieses Phänomen zeigten alle untersuchten Legierungen, also Fe/Cr-Legierungen mit 1,2-35% Cr. Die Stufen sind bei chromreichen Legierungen viel stärker ausgeprägt als bei chromarmen, bei denen die Filmdicke allmählich zunimmt, bevor sie den Endwert für den betrachteten Potentialbereich annimmt. Hier wird sie unabhängig vom Passivierungspotential. Eine weitere Erhöhung des Passivierungspotentials bewirkt die Bildung oder besser den Beginn der Ausbildung einer neuen Stufe. In allen Fällen ist das Potential, bei dem die Ausbildung einer neuen Stufe beginnt oder bei dem eine neue Stufe erscheint (im Falle Cr-reicher Fe/Cr-Legierungen), charakteristisch für die verwendete Elektrode. Darüber hinaus ist auch die Größe des Zuwachses der Stufe von der verwendeten Elektrode (Chromgehalt der Legierung) abhängig und ändert sich gemäß der Kurve in Abb.21. Trägt man das Potential, bei dem neue Stufen erscheinen, gegen den Chromgehalt entsprechender Elektroden auf, so erhält man drei ähnliche Kurven E_{S1}, E_{S2} und E_{S3} in Abb.17 mit einem bestimmten Verlauf. Diese Kurven entsprechen den Stufen I,II und III in der Potential-Filmdicke-Kurve. Eine gründliche Betrachtung dieser Kurven zeigt, daß sie eine Wiedergabe der Kurve in Abb.20 sind, nur daß sie anstelle eines Maximums im Übergangspunkt ein Minimum besitzen.

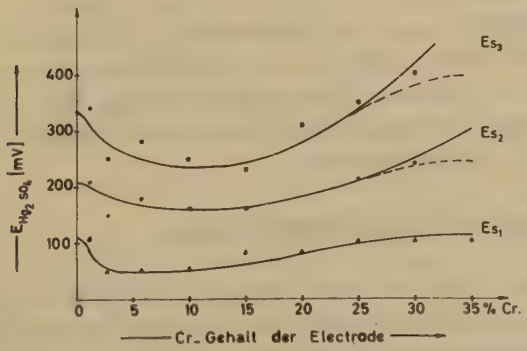

Abb. 17. Abhängigkeit der Stufenpotentiale vom Cr-Geh.

2. Bei den Versuchen der Abb.18 wurden Passivierung und Reduktion zyklisch wiederholt. Die Elektrode mit einem Chromgehalt von 22.8% wurde nur einmal vor der ersten Passivierung poliert. Unter Konstanthaltung aller übrigen Parameter wurde das Passivierungspotential bei jedem folgenden Zyklus entsprechend dem eingetragenen Potentialwert erhöht. In Abb.18 wurden zwei derartige Kurven für verschiedene Passivierungszeiten (Kurve a: 1 sec, Kurve b: 2 sec) punktweise dargestellt.

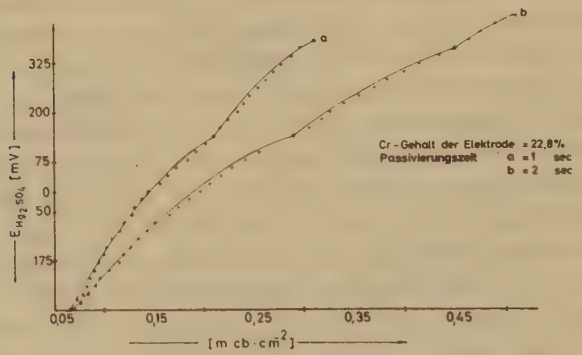

Abb. 18. Änderung der Schichtdicke mit dem Passivierungspotential und der Zyklenzahl

Ein Vergleich dieser Kurven mit denen in Abb.15 und 16 zeigt, daß die Erscheinung des stufenweisen Aufbaus bei definierten Passivierungspotentialen verschwunden ist. Statt dessen tritt eine Art Sättigungsstufe auf, die bei einem etwas höheren Potential erreicht wird als Stufe I bei der entsprechenden Fe/Cr-Legierung.

4.4 Änderung der Filmdicke mit dem Cr-Gehalt

Von vielen Autoren wurde bereits festgestellt, daß die Passivschichtdicke auf reinem Eisen, die in mC/cm^2 angegeben wird, d.h. durch die Elektrizitätsmenge, die erforderlich ist, um die Schicht aufzubauen, von der Größenordnung 10-15

mC/cm^2 ist, während die auf reinem Chrom nur 0,2-0,5 mC/cm^2 beträgt. An Fe/Cr-Legierungen ist bisher weder eine derartige umfangreiche Arbeit durchgeführt worden nach wurde der Versuch unternommen, die Beziehung zwischen Passivschichtdicke und Zusammensetzung der Legierung zu ermitteln. Jedoch lassen die Messungen an reinem Eisen und reinem Chrom vermuten, daß die Passivschichtdicke bei Fe/Cr-Legierungen allmählich abnimmt, wenn der Cr-Gehalt der Legierung ansteigt. Ferner ist uns aus dem elektrochemischen Verhalten dieser Legierungen bekannt, daß sie sich oberhalb eines Chromgehaltes von 30% elektrochemisch wie reines Chrom verhalten. Daraus ist zu schließen, daß die Passivschichtdicke von Fe/Cr-Legierungen bei 30% Cr und darüber hinaus gleich der an reinem Chrom sein muß. Diese beiden Vermutungen führen uns zu einem sehr bedeutenden Faktor: Die Passivschichten auf Legierungen mit mehr als 30% Chrom bestehen in erster Linie aus Chromoxiden, mit anderen Worten, das elektrochemische Verhalten von Legierungen mit mehr als 30% Cr wird durch den Chromgehalt in der Doppelschicht, also zwischen den Bereichen Metall-Elektrolyt, bestimmt.

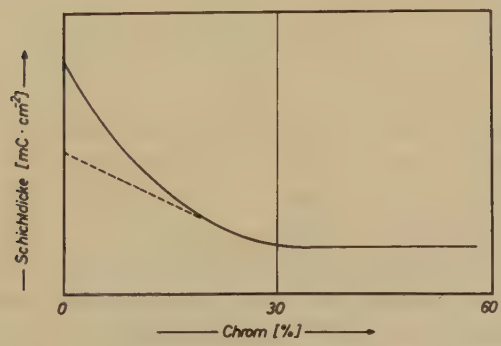

Abb. 19. Schichtdicke-Chromkonzentration-Verlauf

Diese Betrachtung zeigt, daß eine potentiostatisch aufgenommene Kurve, die die Änderung der Passivschichtdicke als Funktion der Zusammensetzung der Legierung wiedergibt, wie

in Abb.19 dargestellt verlaufen sollte. Ganz links ist reines Eisen angegeben mit maximaler Schichtdicke, die entweder in einer Geraden oder in einer Kurve abnehmen kann, wenn der Cr-Gehalt der Legierung zunimmt, um schließlich bei einem Cr-Gehalt von 30% ein Minimum zu erreichen und darüber hinaus bis zum reinen Chrom vom Chrom-Gehalt unabhängig zu werden.

Wird irgendeine Beziehung zwischen dem stationären Korrosionsstrom und der Passivschichtdicke vorausgesetzt, die wie eine Untersuchung des Problems ergibt, auch existiert, so ist zu erwarten, daß die Abnahme der Passivschichtdicke mit zunehmendem Chromgehalt nicht in Form einer Geraden, sondern in einer Kurve erfolgt.

Die Beobachtungen innerhalb der vorliegenden Arbeit liefern, wenn wir die Passivschichtdicke gegen den Cr-Gehalt der Legierung auftragen, die in Abb.20 dargestellte Kurve.

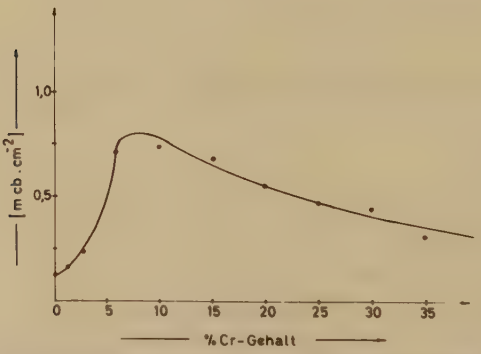

Abb. 20. Abhängigkeit der Schichtdicke (Mittelwert im passiven Bereich) vom Chromgehalt der Elektrode

Beginnen wir auf der rechten Seite, so wächst, wie zu erwarten, die Schichtdicke mit abnehmendem Cr-Gehalt. Aber dieses Verhalten ändert sich nach einiger Zeit, und am Übergangspunkt (10% Cr-Gehalt) zeigt die Kurve eine scharfe Wendung

zum negativen Bereich, und von da an nimmt die Passivschichtdicke mit abnehmendem Cr-Gehalt ab. Dies steht in Widerspruch zu den festgestellten Tatsachen, woraus zu schließen ist, daß die nach der in dieser Arbeit angewandten Methode gemessenen Werte der Passivschichtdicke (in mC/cm^2) jenseits des Übergangspunktes nicht mehr korrekt sind. Das kann darauf zurückzuführen sein, daß wegen des mechanischen Polierens die Elektrodenoberfläche in gewissem Ausmaße uneben ist, und daher ist die auf ihr gebildete Passivschicht nicht einheitlich. Im Verlaufe des galvanostatischen Prozesses ist die Reduktion an bestimmten Punkten der eisenreichen Schicht bereits bis zur Fe_3O_4-Schicht vorgedrungen, während dies an der restlichen Oberfläche nicht der Fall ist. Es werden Lokalelemente gebildet, und die gesamte Passivschicht wird durch den lokalen Strom reduziert, der ein Vielfaches des galvanostatischen Reduktionsstroms beträgt. Daraus folgt, daß die hier gemessene Elektrizitätsmenge für die Reduktion der Passivschicht nur einen Bruchteil des Wertes darstellt, der gemessen worden wäre, wenn keine Lokalelementbildung stattgefunden hätte.

Bei chromreichen Legierungen haben offenbar die anreduzierten Schichten keine wesentlich erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit, so daß sich hier keine Lokalströme ausbilden. Stimmt man der Annahme von Prazak[4] zu, daß die Passivschicht der Fe/Cr-Legierungen aus $Fe^{2+}\ (Cr^{3+}\ Fe^{3+})_2\ O_4$ besteht, so läßt sich vorstellen, daß links vom Übergangspunkt das Fe^{3+}-Ion dieses Mischoxids den Charakter der Passivschicht überwiegend bestimmt, während er rechts davon durch das Cr^{3+}-Ion gegeben ist. Die Tatsache, daß die Einführung von metallischem Chrom in Eisen die Korrosionsstromdichte der resultierenden Legierung stark herabsetzt, bedeutet, daß die Gegenwart von Cr^{3+}-Ionen den Passivcharakter des Mischoxids auf der Metalloberfläche erhöht. Steigt der Chromgehalt der Legierung, so wächst auch die Konzentration an Cr^{3+}-Ionen im Mischoxid $Fe^{2+}\ (Cr^{3+}\ Fe^{3+})_2O_4$. Am Übergangspunkt erreicht das Oxid wahrscheinlich eine Cr-Konzentration, die der chemischen Formel $Fe^{2+}\ (Cr^{3+}.\ Fe^{3+})O_4$ entspricht. Jenseits dieses Stadiums nimmt die Cr^{3+}-Konzentration in einem

solchen Ausmaße zu, daß sie über jeglichen Einfluß des Fe^{3+} dominiert, und bei einer Legierung mit 30% Chrom gehen alle Fe^{3+}-Ionen des Mischoxids in Lösung, wobei sie eine Struktur des Typs Fe^{2+} $(Cr^{3+}--)_2O_4$ hinterlassen. Da die chemische Zusammensetzung und die beherrschenden Faktoren auf der linken Seite völlig anders sind als die auf der rechten Seite, erfolgt im Falle der Legierungen mit hohem Chromgehalt auch nicht die oben erwähnte Lokalelementbildung. Die Anwesenheit hoher Konzentration von Cr^{3+}-Ionen in der Spinellstruktur des Mischoxids schränkt entweder die Bildung von Lokalelementen ein oder schützt das Oxid weitgehend vor deren Einfluß.

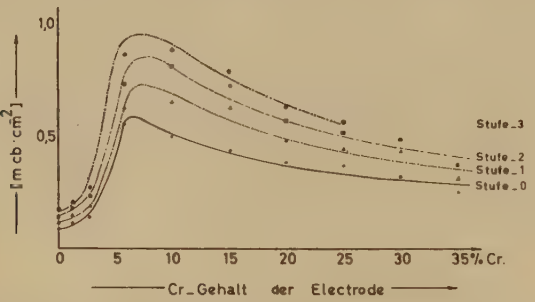

Abb. 21. Abhängigkeit der Schichtdicke (bei den entsprechenden Stufen) von dem Chromgehalt

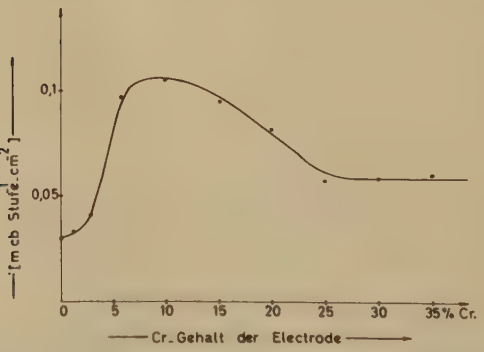

Abb. 22. Abhängigkeit der Schichtdicke (mittlere Stufenhöhe) von dem Chromgehalt

In der Kurve in Abb.20 stellen die Punkte einen Mittelwert der Passivschichtdicke im gesamten Passivgebiet dar. Die Kurven 0,1, 2 und 3 in Abb.21 geben die Schichtdicke bei den entsprechenden Stufen wieder, und in Abb.22 wurde die mittlere Stufenhöhe für jede Elektrode gegen ihren Chromgehalt aufgetragen. Aus den beiden letzten Abbildungen ist ersichtlich, daß nicht nur der ganze Film, sondern auch jede einzelne Stufe der Kurven in Abb.15 und 16 das in Abb.20 dargestellte Verhalten zeigen.

4.5. Änderung der Filmdicke mit der Zeit und mit dem pH-Wert

Die Abhängigkeit der Passivschichtdicke von der Passivierungszeit wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.23 dargestellt. Die Passivierungszeit scheint keinen qualitativen Effekt auf die Passivschicht zu besitzen. Der Charakter der Filmdicke-Potential-Kurve bleibt genau derselbe. Die Potentiale, bei denen die verschiedenen Stufen erscheinen, sind ebenfalls von der Passivierungszeit unabhängig. Jedoch hat die Zeit einen quantitativen Einfluß auf die Passivschicht. Die gesamte Filmdicke-Potential-Kurve verschiebt sich nach höheren Werten der Elektrizitätsmenge woraus folgt, daß bei längeren Passivierungszeiten dickere Schichten gebildet werden. Dies wird in Abb.23 anhand von Kurven dargestellt, die mit Passivierungszeiten von 30, 40, 60 und 120 sec bei konstantem Potential aufgenommen wurden.

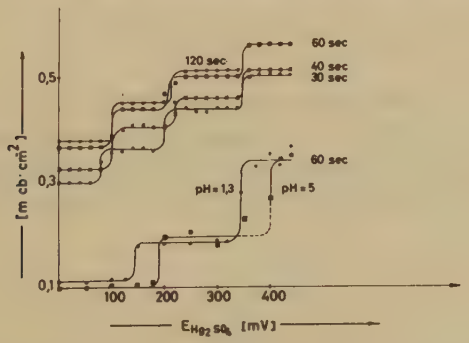

Abb. 23. Schichtdicke-Potential-Kurven für verschiedene Passivierungszeiten und pH-Werte

Eine Erhöhung des pH-Wertes des Elektrolyten hat einen starken quantitativen Einfluß auf die Filmdicke. Steigt pH von Null auf 1, 3, so verringert sich die zur Reduktion des Passivfilms erforderliche Elektrizitätsmenge auf fast ein Drittel, wie aus Abb.23 hervorgeht.

DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG

Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten für den Verlauf der galvanostatischen Reduktion des passiven Oxids, das sich auf einer aus einer Eisen-Chrom-Legierung bestehenden Elektrode befindet. Wenn wir zunächst nur den Chromanteil der Elektrode behandeln, kann einmal die Reduktion von Cr_2O_3 zu metallischem Chrom, zum anderen die Reduktion zu löslichen Cr^{2+} Ionen betrachtet werden. Die zwei unten stehenden Gleichungen bringen die beiden Reduktionsmöglichkeiten zum Ausdruck.

$$Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr + 3H_2O \qquad (1)$$

$$Cr_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Cr^{2+} + 3H_2O \qquad (2)$$

Durch Verwendung der Nernstschen Gleichung erhält man aufgrund der Reaktionen (1) und (2)

$$\varepsilon_1 = E_{o1} + \frac{RT}{6F} \cdot \ln a_{H^+}^6$$

$$= E_{o1} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

$$= E_{o1} - \frac{2{,}303RT}{F} \cdot pH$$

$$\varepsilon_2 = E_{o2} + \frac{RT}{2F} \ln \; a_{H^+}^6 / a_{Cr^{2+}}^2$$

$$= E_{o2} + \frac{RT}{F} \ln \; a_{H^+}^3 / a_{Cr^{2+}}$$

Um die reversiblen Potentiale für die Reduktionsmöglichkeiten (1) und (2) berechnen zu können, muß man eine Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung als Bezugselektrode gegenschalten. Im Falle von Reaktion (1) erhält man

$$Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr + 3H_2O$$

$$3H_2 \rightarrow 6H^+ + 6e^-$$

$$Cr_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Cr + 3H_2O \qquad (3)$$

$$E_3 = -0{,}60 \text{ Volt} \quad \text{(Tabellenwert)}$$

Die Gesamtreaktion, die aus der Kombination der Reaktion (1) und der Wasserstoffelektrode in derselben Lösung resultiert, enthält keine H^+ -Ionen. Daher ist das Gleichgewichtspotential pH-unabhängig. Gegen die Standard H_2-Elektrode ergibt sich.

$$\varepsilon_1 = -0{,}60 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \text{ (Volt)}$$

$$= -0{,}60 - 0{,}059 \text{ pH (Volt)} \qquad \text{(Gl.1)}$$

Und weil der pH des verwendeten Elektrolyten in der gesamten Arbeit gleich 0 war, ist

$$\varepsilon_1 = -0{,}60 \text{ Volt}$$

Gleichfalls liefert die Kombination mit der H_2-Elektrode in gleicher Lösung für Reaktion (2)

$$Cr_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Cr^{2+} + 3H_2O$$

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$Cr_2O_3 + 4H^+ + H_2 \rightarrow 2Cr^{2+} + 3H_2O \qquad (4)$$

$$n_4 = 2 \quad , \quad E_4 = -\Delta G/2F$$

Durch Berechnung von E_4 erhalten wir das Gleichwichtspotential der Reaktion (2). Man kommt jedoch zu demselben Ergebnis durch das folgende Verfahren.

$$2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2 \qquad (5)$$

$$2(Cr^{2+} + H_2 \rightarrow Cr + 2H^+) \qquad (6)$$

$$2Cr^{2+} + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 4H^+ + H_2 \qquad (7)$$

Das ist genau die Umkehrung der Reaktion (4). Die freie Reaktionsenthalpie von Reaktion (7) kann man berechnen, wenn man Reaktion (5) und zweimal Reaktion (6) addiert. Wir haben für die freie Reaktionsenthalpie von Reaktion (5)

$$n_5 = 6 \; : \; E_5 = -0{,}60 \text{ Volt} \quad \text{(Tabellenwert)}$$

$$\text{und} \quad E_5 = +\Delta G_5/6F \quad \text{(Oxidation)}$$

$$\text{oder} \quad \Delta G_5 = -83 \text{ kcal} .$$

Gleichfalls für Reaktion (6)

$$n_6 = 2 \; : \; E_6 = -0{,}91 \text{ Volt} \quad \text{(Tabellenwert)}$$

$$\text{und} \quad E_6 = -\Delta G_6/2F \quad \text{(Reduktion)}$$

$$\text{oder} \quad \Delta G_6 = +\ 41{,}87 \text{ kcal}$$

$$\therefore \Delta G_7 = -83 + 2(41{,}87) = +\ 0{,}74 \text{ kcal} .$$

Und weil Reaktion (7) genau die Rückreaktion von Reaktion (4) ist, erhält man

$$E_4 = -(-\ 0{,}74/2 \cdot 23{,}06) = +\ 0{,}016 \text{ Volt}$$

was gleichzeitig das Gleichgewichtspotential von Reaktion (2) gegen die H_2-Elektrode in gleicher Lösung derstellt. Also haben wir gegen die Standard-H_2-Elektrode:

$$\varepsilon_2 = E_2 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cr^{2+}} + 3 \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$= 0{,}016 - 0{,}177\ pH - 0{,}059\ \lg a_{Cr^{2+}}$$

Um die Größe $a_{Cr^{2+}}$ berechnen zu können, muß man berücksichtigen, daß die Cr^{2+} -Ionen als Produkte der galvanostatischen Reduktion an der Elektrodenoberfläche gebildet werden. Hierbei ist die Cr^{2+}-Konzentration des Elektrolyten am Anfang der Reduktion gleich Null. Die Konzentration der sich anreichernden Cr^{2+}-Ionen vor der Elektrodenoberfläche ist von der Abdiffusion und dem Reduktionsstrom abhängig. Für einen solchen Fall kann man die folgende Gleichung verwenden.

$$c_{Cr^{2+}} = \bar{c}_{Cr^{2+}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{i\, \nu_{Cr^{2+}}}{n\, F \sqrt{D_{Cr^{2+}}}} \cdot t^{1/2}$$

worin c die gesuchte Konzentration, $\bar{c}$ die Anfangskonzentration die hier gleich Null ist, i den Reduktionsstrom = 0,02 A, D den Diffusionskoeffizient von Cr^{++}- Ionen = $= 8.10^{-6}$, n die Elektrodenreaktionswertigkeit = 2 und t die Reduktionszeit darstellen. Wenn man hiernach rechnet resultiert die Endgleichung

$$\varepsilon_2 = 0{,}26 - 0{,}177\ pH - 0{,}0296\ \lg t \qquad (Gl.2)$$

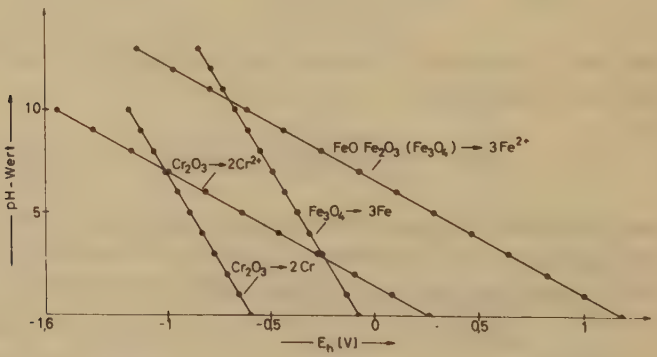

Abb. 24. Graphische Darstellung von Gleichgewichtspotential gegen pH nach Gln. 1,2,3,und 4

Abb.24 zeigt die graphische Darstellung von ε gegen pH nach Gleichungen (1) , (2) , (3) und (4) . Hieraus wird ersichtlich, daß die Reduktion von trivalentem Chrom in der passiven Schicht zu metallischem Chrom eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzt, weil die Potentiale, die man während der Reduktion erreicht, viel zu positiv für eine derartige Reduktion sind. Das scheidet eine Diskussion der Reaktion (1) aus. Jede Reduktion des Chromoxids muß also nach Reaktion (2) stattfinden.

Wenn genau dasselbe Verfahren mit Eisenoxid - Fe_3O_4 - durchgeführt wird, erhält man die folgenden zwei Reaktionen.

$$Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow 3Fe + 4H_2O$$

$$4H_2 \rightarrow 8H^+ + 8e^-$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O \qquad \text{I}$$

$$E = \rightarrow 0{,}08 \text{ Volt} \quad \text{(Tabellenwert)}$$

und

$$(Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O) \cdot 2$$

$$6Fe^{3+} + 3H_2 \rightarrow 6Fe^{2+} + 6H^+$$

$$6Fe + 18H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 9H_2$$

$$2Fe_3O_4 + 2H_2 + 12H^+ \rightarrow 6Fe^{2+} + 8H_2O \qquad \text{II}$$

oder

$$(Fe_3O_4 + H_2 + 6H^+ \rightarrow 3Fe^{2+} + 4H_2O) \cdot 2$$

Durch Anwendung der Nernstschen Gleichung werden zwei analoge Ausdrücke für die Reduktion von Eisenoxid nach Fe^0 und nach Fe^{2+} erhalten.

$$\varepsilon_I = -0{,}08 - 0{,}0592\ pH \qquad (Gl.3)$$

$$\varepsilon_{II} = 1{,}18 - 0{,}18\ pH - 0{,}0296\ Lg\ t \qquad (Gl.4)$$

Da Fe_3O_4 aus $FeO.Fe_2O_3$ besteht, wird für die Berechnung von ε_{II} die Reaktion

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O$$

verwendet. Abb.24 zeigt auch für Eisen die pH-Potential-Kurven für beide Möglichkeiten der Reduktion. Daraus ist zu sehen, daß bei pH = 0 und bei der Reduktionszeit t = 1 sec, das Gleichgewichtspotential für die Reduktion $FeO.Fe_2O_3$ - $3Fe^{2+}$ den Wert 1,18 Volt (gegen die Normalwasserstoffelektrode in gleicher Lösung) besitzt, und damit verglichen mit ε_I sehr viel positiver ist als die in dem Reduktionsprozeß erreichten Werte. Daher kann man annehmen, daß die $FeO.Fe_2O_3 \rightarrow 3Fe^{2+}$-Reduktion stark bevorzugt gegenüber $FeO.Fe_2O_3 \rightarrow 3Fe$ abläuft, d.h. praktisch keine Reduktion zu metallischem Eisen auftritt. Weiterhin ist festzustellen, daß die Gleichgewichtspotentiale der Reaktionen, die bei der Reduktion der Passivschichten ablaufen, stark vom pH-Wert des Elektrolyten abhängen, entsprechend dem Faktor "0,18 pH" in den Gleichungen für die Gleichgewichtspotentiale. Diese Tatsache kommt in Kurve 4 , Abb.9 zum Ausdruck.

Zur Erklärung der Stufen in Abb.15 und 16:-

In dieser Arbeit wird die Struktur von Fe_3O_4 oder $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_4$, d.h. ein Spinellgitter für den Aufbau der Eisen-und Chromoxide angenommen, welche die Passivschichten auf Eisen und Eisen-Chromlegierungen bilden. Im allgemeinen wird ein Mischoxid $Fe^{2+}(Fe^{3+}\ Cr^{3+})\ (O^{2-})_4$ vorliegen, d.h. ein Teil der Fe^{3+}-Ionen des Fe_3O_4 - Gitters ist durch Cr^{3+}-Ionen ersetzt, entsprechend der Cr^{3+} - Konzentration im Mischoxid. Für die Reduktion wird der in erster Linie zu erwartende Schritt.

$$Fe^{2+}(Fe^{3+}\ Cr^{3+})\ O_4^{2-} + 8H^+ + 2e^- \rightarrow 3Me^{2+} + 4H_2O$$

angenommen. Me^{2+} bedeutet je nach den Konzentrationsverhältnissen ein Eisen oder ein Chromion.

Bei der Anwendung des Faradayschen Gesetzes ist als Anzahl der umgesetzten Elementarladungen bei Ablauf der obigen Reaktion n = 2 zu setzen. Da die Atomgewichte von Eisen und Chrom sich nur wenig unterscheiden und die Konzentration an Cr^{3+}-Ionen im Mischoxid unsicher ist, werden für Molekulargewicht bzw. Dichte die für Fe_3O_4 geltenden Werte 232 g/Mol bzw. 5,18 g/cm^3 verwendet. Dann beträgt das Molvolumen des Oxids 232/5,18 = 44,4 cm^3/Mol . Mit der Gitterkonstante (d_{100}) des Fe_3O_4-Gitters[9] von 2,07 Å ergibt sich als Molzahl pro cm^2 Oberfläche $2{,}07 \cdot 10^{-8}/44{,}4 = 4{,}66 \cdot 10^{-10}$ und damit als Elektrizitätsmenge für die Reduktion dieser Oxidmenge unter gleichzeitiger Überführung in den gelösten Zustand nach der obigen Reaktionsgleichung

$$Q = 4{,}66 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 96500 = 0{,}09 \text{ mC/cm}^2$$

oder 0,1 mC/cm^2 wahrer Oberfläche

Dies ist die theoretische Elektrizitätsmenge, die für die Reduktion einer Monoschicht Spinell, also 5.10^{-10}mol/cm^2 des Metalloxids Me_3O_4 bis zur Me^{2+}-Stufe benötigt wird, entsprechend einer elektrochemischen Wertigkeit n = 2 .

Wenn Metalloxide verschiedenen Oxidationsgrads zu einer festgelegten niedrigeren Oxidationsstufe reduziert werden, kann für jeden solchen Schritt die elektrochemische Reaktionswertigkeit n berechnet werden, z.B. für $Me^{3+} - Me^{2+}$, $Me^{4+} - Me^{2+}$, $Me^{5+} - Me^{2+}$. Die Menge des Oxids soll so normiert werden, daß immer die gleiche Menge an Sauerstoffatomen vorausgesetzt wird. Die Elektrizitätsmenge 0,1 mC/cm^2 entspricht $4.4{,}66.10^{-10}$ mol Sauerstoff/cm^2 = $1{,}2.10^{15}$ Sauerstoff-Atome/cm^2, das bedeutet, die Oxidationsequivalente im Oxid sind konstant gehalten.Die folgenden Ergebnisse liefern eine Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten. Dabei wurde die Formelmenge so bemessen, daß immer 4 Sauerstoffatome in den Oxidformeln auftreten. Die Tabelle zeigt

zunächst die sich so ergebenden Reaktionswertigkeiten n und deren Differenzen Δn zwischen den Stufen.

FeO Fe_2O_3	$Me_3O_4 \rightarrow Me^{2+}$	$n_1 = 2$		1
			$\Delta n_{2-1} = 2/3$	
3-wertig	$Me_{8/3}O_4 \rightarrow Me^{2+}$	$n_2 = 8/3$		2
$4/3\ Me_2O_3$			$\Delta n_{3-2} = 4/3$	
4-wertig	$Me_{8/4}O_4 \rightarrow Me^{2+}$	$n_3 = 4$		3
$2MeO_2$			$\Delta n_{4-3} = 4/5$	
5-wertig	$Me_{8/5}O_4 \rightarrow Me^{2+}$	$n_4 = 24/5$		4
$4/5Me_2O_5$			$\Delta n_{5-4} = 8/15$	
6-wertig	$Me_{8/6}O_4 \rightarrow Me^{2+}$	$n_5 = 16/3$		5
$4/3MeO_3$				

Es kann nun die Elektrizitätsmenge Q berechnet werden für die Reduktion einer Monoschicht (2.10^{-9} mol Sauerstoff = = $1{,}2.10^{15}$ O-Atome/cm^2) jedes der angegebenen fünf Mischoxide aus Eisen und Chrom (Me_3O_4 , $Me_{8/3}O_4 = Me_2O_3$, $Me_{8/4}O_4 = MeO_2$, $Me_{8/5}O_4 = Me_2O_5$ und $Me_{8/6}O_4 = MeO_3$) bis zur Oxidationsstufe Me^{2+} . Eine Reaktionswertigkeit entspricht dabei Q = 0,05 mC/cm^2 . Die folgende Tabelle zeigt die verschiedenen Elektrizitätsmengen

	Q in mC/cm^2 pro Monoschicht	Q in mC/cm^2 pro Monoschicht pro Oxidationsschritt	
$Me_3O_4 \rightarrow Me^{2+}$	0,1		1
		0,033	
$Me_2O_3 \rightarrow Me^{2+}$	0,133		2
		0,067	
$MeO_2 \rightarrow Me^{2+}$	0,20		3
		0,04	
$Me_2O_5 \rightarrow Me^{2+}$	0,24		4
		0,026	
$MeO_3 \rightarrow Me^{2+}$	0,266		5

Q ist die absolute Elektrizitätsmenge, die benötigt wird, um eine Monoschicht des Passivoxids von einer höheren Oxidationsstufe auf die Stufe Me^{2+} in der Lösung zu reduzieren, Q ist die Zunahme dieser Elektrizitätsmenge (bezogen auf eine Monoschicht und einen Oxidationsschritt) als Resultat einer höheren Oxidationsstufe der Passivschicht. z.B. erfordert eine Monoschicht des Passivoxids MeO_3 zu ihrer Reduktion 0,026 mC/cm^2 mehr an Elektrizitätsmenge, als wenn sie aus Me_2O_5 bestünde, und eine Monoschicht vom Oxid Me_2O_5 braucht für die Reduktion zum Me^{2+} 0,04 mC/cm^2 mehr, als wenn sie aus dem Oxid MeO_2 bestünde.

Ein Blick auf die Abbildungen 15 und 16 zeigt, daß fast alle Stufen in den Schichtdicke-Potentialkurven 1 bis 10 von der Größenordnung sind, die durch ΔQ gegeben ist. Da in dieser Arbeit Passivschichten bis zu 1 mC/cm^2 Dicke gemessen wurden muß andererseits die Passivschicht aus einer Anzahl von Atomlagen bestehen. Bei jedem "Stufenpotential" (Potential, bei dem eine neue Stufe in der Schichtdicke-Potentialkurve auftritt) wird diese Schicht auf einen höheren Oxidationsgrad gebracht, z.B. nach Me_3O_4 - Me_2O_3 - MeO_2 - Me_2O_5 - MeO_3, wobei bei jedem Oxidationsschritt eine neue Stufe auftritt. Der entsprechende Zuwachs an Elektrizitätsmenge, der zur Oxidation verbraucht wird, erscheint bei der galvanostatischen Reduktion als ΔQ.

Es ist noch zu bemerken, daß neben dieser, durch die Potentialänderung bewirkten qualitativen Veränderung in der Passivschicht noch ein stetiges Weiterwachsen stattfindet, während die Passivierungszeit beim potentiostatischen Versuch fortschreitet. Dies kommt in Abb.14 zum Ausdruck. Das zeitliche Wachs tum ist nicht mit irgendwelchen Stufen verbunden. Die unterschiedlichen absoluten Schichtdicken infolge verschiedener Passivierungszeit lassen sich auch anhand der unterschiedlichen absoluten Niveauhöhen der Kurven in Abb.23 erkennen. Sehr wichtig dabei ist die Tatsache, daß die Stufenpotentiale immer an den gleichen Stellen auftreten, also zeitunabhängig sind. Das bedeutet, der Oxidationszustand der Schicht ist nur vom Potential

abhängig. Das gilt nur bei konstanter Zusammensetzung der Legierung. Bei Variation der Zusammensetzung ändern sich die Stufenpotentiale. Dies dürfte auf einen veränderten Chromgehalt des Oxids, verbunden mit einer Änderung der thermodynamischen Daten, zurückzuführen sein.

Auch eine Änderung des pH - Wertes verschiebt die Stufen Potentiale,was nach Gleichungen 2 und 4 zu erwarten ist.

6. Literaturverzeichnis

1. a) F. Flade: Z. physik. Chem. 76, 513 (1911)
   b) U. F. Franck: Z. Naturf. 4a, 378 (1949)

2. a) K. J. Vetter: Z. Elektrochem. 55, 274 (1951)
   b) K. Heusler, K. G. Weil u. K. F. Bonhoeffer: Z. physik. Chem. N.F. 15, 149 (1958)

3. a) K. G. Weil: Z. Elektrochem. 59, 711 (1955)
   b) K. J. Vetter: Z. Elektrochem. 58, 230 (1954)

4. M. Prazak, V. Prazak u. V. Cihal: Z. Elektrochem. 62, 739 (1958)

5. R. Olivier: Passiviteit van Ijzer-Chroom Legeringen, Dissertation Leiden (1955)

6. W. Schwarz: Z. Elektrochem. 55, 170 (1951)

7. U. F. Frank u. K. G. Weil: Z. Elektrochem. 56, 814 (1952)

8. C. Wagner u. W. Traud: Z. Elektrochem. 44, 391 (1938)

9. K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Seite 182, Gl. (2.182)

10. W. H. Bragg: Phil. Mag. (6) 30 (1915) 305

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33